

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105329

(P2002-105329A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	7-7コード (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/00		C 0 8 K 7/00	5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B

特許請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-301074 (P2000-301074)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 沖田 茂

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社内

(72) 発明者 鈴木 篤

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 導電性、ガスバリア性、強度、耐腐食性、成形性に優れ、燃料電池セパレーターに適した熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ビッチ系炭素繊維ミルド5〜80重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、熱可塑性樹脂がポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルイミドからなる群から選ばれた一種以上である熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビッチ系炭素繊維ミルド5〜80重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、熱可塑性樹脂がポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルイミドからなる群から選ばれた一種以上である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性樹脂組成物がさらにカーボンナノチューブ0.0001〜25重量%を含有するものであ

る請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる成形品。

【請求項4】 請求項1または2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビッチ系炭素繊維ミルドを含有する熱可塑性樹脂組成物およびそれから得られる成形品に関する。更に詳しくは、ビッチ系炭素繊維ミルドを含有する導電性および成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびそれから得られる燃料電池用セパレータ等の成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、炭酸ガス排出問題に対応するために石油資源から得ていたエネルギーを石油資源に依らない方法でエネルギーを供給する方法が検討されている。その一つに燃料電池があり、燃料電池車用電源や一般家庭用電源への普及を目指して開発が盛んに行われている。

【0003】燃料電池の各セルは、反応を司る電解質、電解質を挟む1対の電極、電極に接触して電極からの集電を行うと共にガス流路、冷却水路を供給するセパレータから形成されている。

【0004】このうち、セパレータは電極からの集電機能を有するために高度な導電性が必要である。また、両面に燃料ガス流路および冷却水流路を形成するため、ガスバリア性、強度、耐腐食性などが要求される。更にガス流路および冷却水流路を形成する必要があり、優れた成形性が要求される。

【0005】従来の方法としては、膨張黒鉛粒子を加圧して予備シートを形成させた後、ガス流路や冷却水流路の付いた最終形状の金型で加圧して作製する方法（特開平10-125337号公報）、金属セパレータ表面に貴金属マトリックス中にフッ素樹脂またはフッ化黒鉛粒子が共析、分散された貴金属複合メッキ被膜を形成する方法（特開2000-36309号公報）、フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂に多量の黒鉛を配合し、プレス成形により成形する方法（特開平10-33492

7号公報）、微細な空隙部を有する金属材料の空隙部に導電性樹脂材料を緻密に充填する方法（特開2000-67882号公報）などが提案されている。

【0006】また、燃料電池セパレータを用意の対象とする提案ではないが、液晶ポリマーに繊維状充填材と粒状充填材を併用したコネクタ用組成物（特開2000-178443号公報）、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトンにミルド炭素繊維を配合してなる耐摩耗性複合材料（特開平10-509747号公報）が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開平10-125337号公報に記載されている方法では細かいガス流路、冷却水流路を金型形状に忠実に形成することが困難な上に親水性、強度が不足するために高分子化合物の塗布、含浸等が必要になるという問題点がある。

【0008】また、前記特開2000-36309号公報に記載されている方法では主材として金属を用いているために重量が大きくなること、また貴金属をベースとする材料の被膜を形成させることからコストが高くなる上に工程が複雑となり、現実的ではない。更に前記特開平10-334927号公報に記載されている方法では多量の黒鉛を配合した熱硬化性樹脂のプレス成形では細かいガス流路、冷却水流路を金型形状に忠実に形成することが困難な上に、成形時間が長く、生産性に劣るという問題点がある。前記特開2000-67882号公報に記載されている方法では金属材料を使用しているために腐食の発生やイオンの溶出により出力が低下したり、耐久性が低下するという問題点があった。

【0009】前記特開2000-178443号公報に記載されている組成物は、寸法精度に優れ、その少ないコネクタ用組成物であって、その本文中に繊維状充填材の例として炭素ミルドファイバーが記載されているものの、炭素ミルドファイバーを用いた実施例の記載は無い。液晶ポリマーにガラスミルドファイバーやタルクを配合した組成物に関する実施例しか記載されておらず、かかるガラスミルドファイバーやタルクを配合した組成物を用いても導電性および成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物および燃料電池用セパレータ等の成形品を得ることはできない。

【0010】また、繊維状充填材として金属繊維やニッケルや銅などの金属をメッキしたミルドファイバーの使用の可能性が記載されているが、燃料電池セパレータのように極微量の金属イオンの発生でも出力低下を惹起するような用途ではこのような繊維状充填材は使用することができない。

【0011】また、同公報には、炭素ミルドファイバーの中でもビッチ系ミルドファイバーを用いた場合にのみ導電性および成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物および

燃料電池セパレーター等の成形品が得られる点については開示されていない。

【0012】前記特表平10-509747号公報に記載されている組成物は、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトンにミルド炭素繊維を配合してなる組成物であって、静電防止性、耐磨耗性に優れた半導体ウェハー輸送用箱や他の関連装置に適した組成物である。その目的は静電防止性が発現し得る程度に表面抵抗値を低下させると共に耐磨耗性を付与することを目

的としており、前記特表平10-509747号公報の組成物から高度な導電性、機械的特性、成形性、ガスバリア性に優れた熱可塑性樹脂組成物および燃料電池セパレーター等の成形品を得ることはできない。

【0013】このように従来の材料・方法では導電性、ガスバリア性、強度、耐腐食性に優れたセパレーターを効率良く、安価に製造するための材料や方法が見出されていなかった。

【0014】そこで本発明ではこのような用途に適しており、ガスバリア性、強度、耐腐食性、成形性に優れた材料および成形品を提供することを課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の熱可塑性樹脂にピッチ系炭素繊維ミルドを配合することにより、熱可塑性樹脂の成形性を損なうことなく高度な導電性を付与し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0016】すなわち、本発明は、

1. ピッチ系炭素繊維ミルド5〜80重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、熱可塑性樹脂がポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルイミドからなる群から選ばれた一種以上である熱可塑性樹脂組成物、

2. 熱可塑性樹脂組成物がさらにカーボンナノチューブ0.0001〜25重量%を含有するものである前記1記載の熱可塑性樹脂組成物、

3. 前記1または2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる成形品、

4. 前記1または2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレーターを提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明で使用されるピッチ系炭素繊維ミルドは、ピッチを原料として紡糸、不融化及び炭化を行った後、ミルド化し、更に高温で黒鉛化して製造されるものである。出発原料となるピッチは、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、合成系ピッチなど、紡糸できるものであれば特に限定は無いが、中でも光学異方性を有するメソ

フェーズピッチと称されるピッチが得られる成形品の導電性の観点から好ましい。

【0019】炭素繊維には通常、PAN系とピッチ系が存在するが、本発明においては、炭素繊維ミルドとしてピッチ系のものを用いることが高度な導電性を付与する点で重要である。

【0020】原料ピッチを紡糸する方法は特に限定されず、メルトスピンニング、メルトブロー、遠心紡糸、渦流紡糸等の種々の方法を用いることができるが、紡糸時の生産性および得られる繊維の品質の観点からメルトブロー法が好ましい。メルトブロー時の紡糸孔の径について特に制限は無いが、通常0.1mm〜0.5mm、好ましくは0.15mm〜0.3mmである。紡糸速度についても特に制限は無いが、生産性の観点から通常は500m/分以上、好ましくは1,500m/分以上、更に好ましくは2,000m/分以上である。

【0021】紡糸温度は原料ピッチの種類によって変わるが、原料ピッチの軟化点以上であり、原料ピッチが変質しない温度以下である。通常は300℃〜400℃、好ましくは300℃〜380℃である。

【0022】紡糸後の不融化方法に特に制限は無く、例えば炭酸ガスや酸素などの酸化性ガス雰囲気中で加熱処理する方法や、硝酸やクロム酸等の酸化性水溶液中で処理する方法、更に光やγ線等により処理する方法などを採用することができる。生産効率の観点から真空中で加熱処理する方法が好ましい。その条件は原料の種類によって異なるが、通常は平均昇温速度3℃/分以上、好ましくは5℃/分以上で350℃付近まで昇温させながら加熱処理する方法が採用される。

【0023】不融化された繊維は、不活性ガス雰囲気下、250℃〜2,000℃で炭化処理されるが、その後のミルド化を容易にするという観点から、好ましくは400℃〜1,500℃、更に好ましくは500℃〜1,000℃である。

【0024】不融化繊維をミルド化する方法としては、ジェットミル、ディスクミル、クロスフローミル、高速回転ミル等を使用することができるが、例えばブレードを取り付けたローターを高速回転することにより繊維軸に対して直角方向に繊維を寸断することが好ましい。ミルド化された繊維の繊維長は、ローター回転数、ブレード角度、ローター周辺に取り付けられたフィルターの目の大きさなどを調整することで制御可能である。ヘンシェルミキサー、ボールミル、磨粉機などによる方法もあるが、ミルド化に長時間かかる上に繊維軸との直角方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れ発生が多くなるので好ましくない。

【0025】ミルド化物の平均径およびアスペクト比については特に制限は無い。得られる組成物の機械特性、導電性、成形時の流動性との兼ね合いから適宜選択すれば良いが、平均径は通常は1〜50μm、好ましくは2

～50 μm 、更に好ましくは3～40 μm であり、アスペクト比は通常は1～50、好ましくは1～40、更に好ましくは1～30である。

【0026】ミルド化物の黒鉛化は、非酸化性雰囲気、例えば、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下2、400℃以上、好ましくは2,600℃以上の温度で加熱処理して行われる。この黒鉛化工程の前に酸素の存在下で熱処理（酸化処理）しても良い。その場合、処理条件としては、雰囲気ガスの酸素含有量2vol%～40vol%、好ましくは5vol%～30vol%、温度200℃～900℃、好ましくは250℃～700℃である。

【0027】このようにして得られた黒鉛化物の黒鉛層間距離（d002）は通常0.3380nm以下、好ましくは0.3365nm以下、C軸方向の結晶子の大きさ（Lc）は通常35nm以上、好ましくは45nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ（La）は通常50nm以上、好ましくは60nm以上、（101）回折ピークと（100）回折ピークの比（I101）/（I100）が通常1.0以上、好ましくは1.2以上である。

【0028】本発明の樹脂組成物に配合されるビッチ系炭素繊維ミルドの重量は樹脂組成物全体に対して5～80重量%である。少なすぎると高度な導電性を付与できない。また、多すぎると流動性が低下し、熔融成形が困難になる。成形時の流動性、得られる成形品の比重及び強度、導電性の観点から好ましくは10～70重量%、より好ましくは15～70重量%、特に好ましくは20～65重量%である。

【0029】本発明においてはさらにカーボンナノチューブを配合することが可能である。かかるカーボンナノチューブとしては、炭素六角網面が円筒状に閉じた単層構造あるいはこれらの円筒構造が入り子状に配置された多層構造を有する材料のことである。単層構造のみから構成されていても多層構造のみから構成されていても良く、単層構造と多層構造が混在していてもかまわない。また部分的にカーボンナノチューブの構造を有している炭素材料も使用できる。また、カーボンナノチューブという名称の他にグラファイトフィブリルナノチューブといった名称で称されることもある。

【0030】カーボンナノチューブは、例えば炭素電極間にアーク放電を発生させ、放電用電極の陰極表面に成長させる方法、シリコンカーバイドにレーザービームを照射して加熱・昇華させる方法、遷移金属触媒を用いて炭化水素を還元雰囲気下の気相で炭化する方法などによって製造することができる。製造方法の違いによって得られるカーボンナノチューブのサイズや形態は変わって来るが、いずれの形態のものも使用できる。

【0031】本発明の樹脂組成物に配合されるカーボンナノチューブの重量は樹脂組成物全体に対して、成形性、成形時の流動性の点から、0～25重量%であることが好ましい。なかでも成形時の流動性、得られる成形

品の比重及び強度、導電性の観点から含有量が0.0001～25重量%であることが好ましく、より好ましくは0.01～20重量%、さらに好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1～8重量%である。

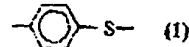
【0032】本発明で使用される熱可塑性樹脂は、ポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよび、ポリエーテルイミドからなる群から選ばれる一種が好ましく用いられる。これらの中でも流動性の面からポリフェニレンスルフィドおよび液晶ポリエステルが特に好ましい。

【0033】本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂とは、一般式（1）で表される繰り返し単位を有する重合体であり、その含有量は耐熱性の面から70モル%以上であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。繰り返し単位（1）の含有量が70モル%未満の場合には耐熱性および剛性が低下する傾向が見られる。

【0034】一般式（1）以外の繰り返し単位としては、一般式（2）～（8）で表される構造単位が用いられる。

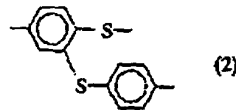
【0035】

【化1】



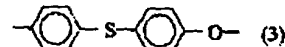
【0036】

【化2】



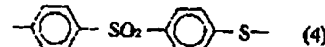
【0037】

【化3】



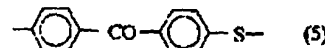
【0038】

【化4】



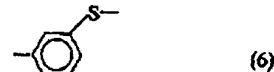
【0039】

【化5】



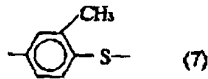
【0040】

【化6】



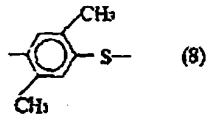
【0041】

【化7】



【0042】

【化8】



【0043】本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂としては、長さ31.75mm、径2.10mmのオリフィスを用い、温度316℃、荷重20gで測定した時のメルトフローレイト（以下MFRと略す）が50～200g/minであるものが好ましい。更に好ましくは50～150g/10min、とりわけ70～150g/10minが好ましい。

【0044】また、本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂の炭分は、450～500℃で炭化させた後、538℃で6時間炭化させた時の炭分残量で0.30重量%以下であることが好ましい。更に好ましくは0.25重量%以下、とりわけ0.22重量%以下が好ましい。

【0045】このようなポリフェニレンスルフィド樹脂は公知の方法、例えば特公昭45-3368号公報、特公昭52-12240号公報、特開昭61-7332号公報に記載されている方法を用いて製造することができる。本発明においては、前記公報に記載されている方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を真空中加熱による架橋・高分子量化、窒素などのガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶剤・熱水・酸性水溶液・アルカリ性水溶液などによる洗浄を施した上で使用しても良い。特に有機溶剤で洗浄すると低分子量成分が除去されるため、溶融成形時のガス発生、金型腐蝕は低減される。その場合の有機溶剤としては、N-メチルピロリドン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジン、ヘキサメチルホスホンアミド、ピペラジノンなどの含窒素溶剤、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶剤、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、クロロホルム、メチレンジクロリド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール

ル、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール系溶剤、フェノール、クレゾールなどのフェノール系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などが挙げられる。

【0046】また、酸性水溶液、アルカリ性水溶液については、ポリフェニレンスルフィド樹脂を分解する作用の強いものであれば特に制限は無く、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、各種水酸化アルカリ水溶液などが用いられる。

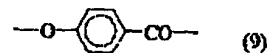
【0047】また、酸無水物、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基を有する化合物で処理しても良い。

【0048】本発明で用いられる液晶ポリエステルは芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、脂肪族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位から選ばれる構造単位からなる。芳香族オキシカルボニル単位の実例としてはp-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成する構造単位、芳香族ジオキシ単位の実例としては4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから生成する構造単位、脂肪族ジオキシ単位の実例としてはエチレングリコール、プロピレングリコールから生成する構造単位、芳香族ジカルボニル単位の実例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から生成する構造単位が挙げられる。

【0049】好ましい液晶ポリエステルは、構造単位(9)、(10)、(11)からなる液晶ポリエステルである。

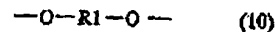
【0050】

【化9】



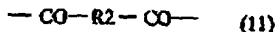
【0051】

【化10】



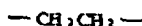
【0052】

【化11】

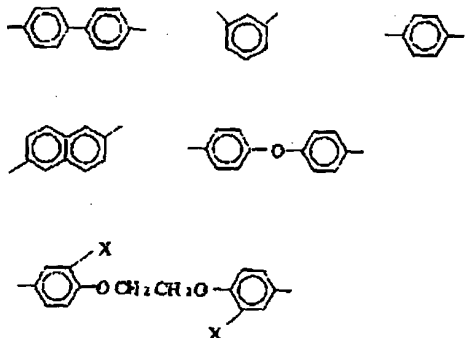


【0053】ただし、式中R1は次の化学構造から選ばれた1種以上を表す。

* * 【化12】



【批 13】



【0059】上記構造単位(9)及び(10)の合計は構造単位(9)、(10)および(11)の合計に対して30~95mol%が好ましく、40~90mol%がより好ましい。また、構造単位(11)は構造単位(9)、(10)および(11)の合計に対して70~5mol%が好ましく、60~10mol%がより好ましい。また、構造単位(9)の構造単位(10)に対するmol比、 $[(9)] / [(10)]$ は75/25~9

【0062】また、液晶ポリエステルの溶融粘度には特に制限は無いが、流動性の面から融点+10℃の温度、ずり速度 $1,000\text{ sec}^{-1}$ での値が $0.5\sim 200\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ であることが好ましく、 $0.5\sim 100\text{ Pa}$

・secであることがより好ましい。なお、ここで言う融点(T_m)とは示差定熱測定において、室温から20℃/分の昇温条件で測定した時に観測される吸熱ピーク温度(T_{m1})を観測後、T_{m1}+20℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで冷却した後、再度20℃/分の昇温条件で昇温した時に観測される吸熱ピーク温度(T_{m2})のことを指す。

【0063】液晶ポリエステルは特に制限が無く、公知のポリエステルの重合方法に従って製造することができる。例えば次のような方法で製造でき

(1) p-ヒドロキシ安息香酸などのオキシカルボン単位形成性成分を除く成分から得られたポリエステルとp-ヒドロキシ安息香酸とを乾燥窒素気流下で加熱溶解し、アシトリン反応によって共重合ポリエステルフラグメントを生成させ、次いで減圧・増粘させる方法。

(2) p-アセトキシ安息香酸および4, 4'-ジアセトキシジフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化合物と2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から酢酸重合反応させる方法。

(3) p-ヒドロキシ安息香酸および4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させてフェノール性水酸基をアシル化した後、酢酸重合反応する方法。

(4) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステル及び4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどのジフェノールと2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから酢酸重合反応により液晶ポリエステルを製造する方法。

(5) p-ヒドロキシ安息香酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを反応させてそれぞれジフェニルエステルとした後、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどのジフェノールを加え、酢酸重合反応により液晶ポリエステルを製造する方法。

(6) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルあるいはそのオリゴマーまたはビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(β-ヒドロキシエチル)エステルの存在下で上記

(2)または(3)の方法により液晶ポリエステルの製造する方法。

【0064】液晶ポリエステルの重合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第1種、テトラブチルチタネート、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を使用することができ

る。

【0065】本発明で用いられる樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、ガラス繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、酢酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填材、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、ガラスフレーク、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填材が挙げられ、これらは中量であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、より優れた機械的強度を得る目的でこれら繊維状/非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用してもかまわない。

【0066】さらに、本発明の樹脂組成物には、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、染料や顔料などの着色剤、帯電防止剤などの添加剤を添加することができる。

【0067】本発明の樹脂組成物の製造方法に特に制限は無い。ピッチ系炭素繊維ミルド、カーボンナノチューブ、熱可塑性樹脂、その他成分を一括してドライブレンドした後、押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練しても良いし、予め熱可塑性樹脂とピッチ系炭素繊維ミルドを熔融押出したペレットとカーボンナノチューブ、その他成分を熔融混練しても良い。

【0068】本発明の成形品の製造方法に特に制限は無く、射出成形、射出圧縮成形、プレス成形などを用いることができるが、生産効率の観点から射出成形が好ましい。ピッチ系炭素繊維ミルド、カーボンナノチューブ、熱可塑性樹脂、その他成分を一括してドライブレンドした後、そのまま射出成形しても良いし、一旦全成分を熔融押出してペレタイズしてから射出成形しても良い。あるいはピッチ系炭素繊維ミルド/熱可塑性樹脂ペレットと予め熱可塑性樹脂とカーボンナノチューブ、その他成分を熔融混練したペレットをドライブレンドしてそのまま射出成形しても良いし、両ペレットを一旦熔融押出してペレタイズしてから射出成形しても良い。

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

10 【0080】〔参考例2〕 液晶ポリエステル樹脂の製
造

p-ヒドロキシ安息香酸99.5重量部、4,4'-ジヒドロキシジフェニル126重量部、テレフタル酸112重量部、固有粘度が0.61dL/gのポリエチレンテレフタレート216重量部及び無水酢酸969重量部を攪拌器、窒出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行った。芳香族オキシカルボニル単位80mol%、芳香族ジオキシ単位7.5mol%、エチレンオキシ単位12.5mol%からなり、融点(T_m)314℃、324℃、0.5mmφ×10mmのオリフィスを用い、ずり速度1,000sec⁻¹で測定した時の熔融粘度が13Pa・secのペレットを得た。

20 4°C, 0.5mmφ×10mmのオリフィスを用い、ずり速度1,000sec⁻¹で測定した時の熔融粘度が13Pa・secのペレットを得た。

【0081】【参考例3】径7mm、長さ48mmのグラファイト製スティックに、先端から中心軸に沿って径3mm、深さ29mmの穴を開け、この穴にロジウム・白金：グラファイト＝5：5：2の混合粉末を詰めてカ

ポーンナノチューブ製造用陽極を作成した。一方、99.998%純度のグラファイトからなる径14mm、長さ31mmの陰極を作成した。これらの電極を真空チャンバーの中に設置し、純度99.9%のヘリウムガスでチャンバー内部を置換し、直流アーク放電を行った。陽極と陰極の間隔を常に1~2mmに制御し、圧力600torr、電流70Aで放電を行った。陰極上に生成したカーボンナノチューブを取り出した。内径5nm、外径10nm、長さ1~10 μ mの単層及び複層のグラファイト層からなるカーボンナノチューブが得られた。

【0082】【実施例1~8】参考例1、参考例2で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂及び液晶ポリエステル樹脂にピッチ系炭素微粉ミルド（ベタ性）「メルプロン」ミルド、アスペクト比3.7）及び参考例3で製造したカーボンナノチューブを表1に示す比率で溶融混練し、樹脂組成物のペレットを製造した。このペレットを用いて射出成形により各種試験片を作製した。各種特性の評価結果を表1に示す。

【0083】

【表 1】

—

表1

実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ビッチ系炭素繊維ミルト	(wt%) 70	60	60	60	30	70	60	30
カーボンナノチューブ	(wt%) 0	1	3	5	10	0	1	10
熱可塑性樹脂*)	(種類) PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	LCP	LCP	LCP
引張強度	(wt%) 30	39	37	35	60	30	39	60
引張断伸び	(MPa) 75	80	78	76	71	65	70	66
引張断伸び	(%) 1.5	1.5	1.4	1.3	1.6	1.3	1.5	1.3
曲げ強度	(MPa) 120	125	121	118	118	101	105	111
曲げ弾性率	(GPa) 12.4	10.6	10.3	10.1	9.5	14.3	12.1	11.3
アイソント衝撃値(V/ガ)	35	38	35	33	40	36	40	42
水素ガス透過性	($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$) 14	17	17	16	28	16	12	16
水蒸気透過性	($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$) 11.5	0.18	0.16	0.15	0.29	0.16	0.13	0.17
体積固有抵抗	($\Omega \cdot \text{cm}$) 0.04	0.05	0.04	0.03	0.06	0.02	0.01	0.02

*) PPS: ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP: 液晶ポリエステル樹脂

【0084】実施例1～8より本発明の組成物は機械的
特性、ガスバリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能
な材料であることがわかる。

【0085】実施例1より、ビッチ系炭素繊維ミルトの
単独配合で機械的特性、ガスバリア性、導電性に優れ、
かつ射出成形可能な材料が得られることがわかる。

【0086】実施例2～4より、ビッチ系炭素繊維ミルト
の配合量を50重量%に固定し、カーボンナノチューブ
を併用すると機械的特性が若干低下するものの、導電
性が向上することがわかる。

【0087】実施例5より、ビッチ系炭素繊維ミルトと

カーボンナノチューブの配合量を大きく変えても機械的
特性、ガスバリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能
な材料が得られることがわかる。

【0088】実施例6～8より、マトリックス樹脂をポ
リフェニレンスルフィド樹脂から液晶ポリエステルに変
えても機械的特性、ガスバリア性、導電性に優れ、かつ
射出成形可能な材料が得られることがわかる。

【0089】【比較例1～2】各成分の配合比率を表2
のようにする以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を
製造した。配合比率および特性評価結果を表2に示す。

【0090】

【表2】

比較例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ビッチ系炭素繊維ミルド (wt%)	—	—	黒鉛 76.8	70	GF 30 ¹⁾ 50	GF 30 ¹⁾ 50
カーボンナノチューブ (wt%)	3	3	酸化剤 4	—	90 ²⁾ 20	90 ²⁾ 20
熱可塑性樹脂 ① (種類)	PPS	LCP	エポキシ樹脂	半芳香族ポリアミド	PPS	LCP
(wt%)	97	97	19.2	30	30	30
引張強度 (MPa)	85	111	50	64	53	85
引張延伸率 (%)	13.2	5.7	1.3	1.1	1.0	1.0
曲げ強度 (MPa)	142	125	111	94	88	96
曲げ弾性率 (GPa)	3.7	9.6	4.1	11.2	10.3	12.1
アイゾット衝撃値 (Vノギ) (J/m)	45	286	44	28	36	37
水蒸ガス透過性 (cm ³ /m ² ・atm・24h)	46	27	33	20	18	20
水蒸気透過性 (cm ³ /m ² ・atm・24h)	0.48	0.27	0.88	0.92	0.19	0.21
体積固有抵抗 (Ω・cm)	1 × 10 ¹⁰	1 × 10 ¹⁰	0.09	0.12	1 × 10 ¹⁰	1 × 10 ¹⁷

*1 PPS:ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP:液晶ポリエステル樹脂

【0091】比較例1～2より、ピッチ系炭素繊維ミルドを配合せず、カーボンナノチューブのみの配合では機械的特性、ガスバリア性、導電性、射出成形性のすべてを満足する材料が得られないことがわかる。

【0092】〔実施例9〕実施例3で製造した組成物を用い、図1に示す形状の金型を使用して樹脂温度320℃、金型温度151℃、冷却時間19秒で連続射出成形を行った。連続1,000ショットを越えても不良の無い成形品が安定して得られた。図1は、燃料電極セパレータ用に水素ガス、酸素ガスまたは空気の流路を形成

さげた平板であり、サイズ66mm×84mm、厚み3mmである。そして上記平板にはガス流路入り口A、ガス流路出口Bおよびガス流路Cが設けられている。また、ガス流路の幅は2.5mm、深さは2mmである。

【0093】〔比較例3〕炭素粉末として粒径110 μ m以上かつ160 μ m以下の黒鉛粉末をエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ製「エビコート」807)に20:80重量部の比率で混合し、次いで硬化剤(油化シェルエポキシ製「エビキュア」IBM112を4部添加して混合攪拌した。次いでこの材料を用い、温度150

℃、圧力10MPaで45分間プレス成形して各種評価試験片を作成した。更に成形後に150℃で6時間キュアした後、物性を評価した。結果を表2に示す。

【0094】表2からわかるように、導電性には優れたものの、機械的特性に劣ることがわかる。

【0095】また、図1に示す形状の平板のプレス金型を使用して温度150℃、圧力10MPa、プレス時間45分で連続してプレス成形を行った。未充填、陰型時破損などが発生し、10ショットを越える連続プレス成形が出来なかった。

【0096】【比較例4】半芳香族ナイロン樹脂（アモコ・パフォーマンス・プロダクツ製“アモデル”ET-1001）にビッチ系炭素繊維ミルド（ベトカ社“メルブロン”ミルド、アスペクト比3.7）を表2に示す割合で溶融混練し、樹脂組成物のペレットを製造した。このペレットを用いて射出成形により各種試験片を作製した。各種特性の評価結果を表2に示す。表2からわかるように、導電性、機械的特性は良好な値を示すものの水蒸気バリア性に劣ることがわかる。また、この組成物を用いて図1に示す形状の金型を使用して連続射出成形を試みたが、流動性に劣り、完全充填したセパレーターが得られなかった。

【0097】【比較例5、6】参考例1、参考例2で製*

* 造したポリフェニレンスルフィド樹脂及び液晶ポリエステル樹脂にガラス繊維ミルド（旭グラスファイバー社“グラスロン”MF06JB1-20、平均径10μm、平均長30~100μm）及びタルク（平均径1.5μm）を表2に示す割合で溶融混練し、樹脂組成物のペレットを製造した。このペレットを用いて射出成形により各種試験片を作製した。各種特性の評価結果を表2に示す。表2からわかるように、機械的特性、ガスバリア性は良好な値を示すものの導電性に劣ることがわかる。

【0098】

【発明の効果】本発明を用いることにより、従来の方法では得られなかった成形性に優れたかつ高度な導電性を有する樹脂組成物および成形品を得ることができる。また本発明の樹脂組成物より優れた燃料電池セパレーターを得ることができる。

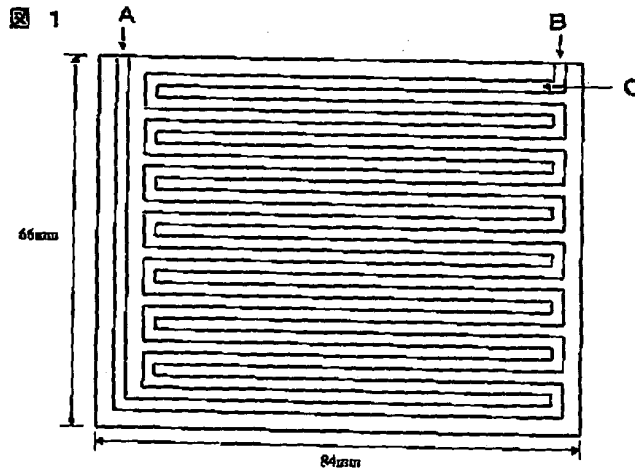
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9、比較例4で使用した平板の平面構造図である。

【符号の説明】

A：ガス流路入り口
B：ガス流路出口
C：ガス流路

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA40 AA43 AA50 AA51 AA52
AA54 AB03 AD01 AE15 AF37
AH15 BA01 BB03 BB05 BB06
BC01
4J002 AA011 CB001 CF001 GG001
CH071 CH041 CM051 CN011
CN031 DA015 DA026 FA045
FA056 FD010 FD070 FD200
GG00
5H026 BB01 BB02 CX02 EE05 EE18
HH05

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastics constituent which is a thermoplastics constituent containing 5 - 80 % of the weight of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO, and is more than a kind chosen from the group which thermoplastics becomes from a polyacetal, non-liquid crystal polyester, a polyphenylene oxide, a polycarbonate, a polyphenylene sulfide, liquid crystal polyester, a polysulfone, polyether sulphone, and polyether imide.

[Claim 2] The thermoplastics constituent according to claim 1 which is that in which a thermoplastics constituent contains 0.0001 - 25 % of the weight of carbon nanotubes further.

[Claim 3] Mold goods which fabricate the thermoplastics constituent of a publication to either of the claims 1 or 2, and are obtained.

[Claim 4] The separator for fuel cells which fabricates the thermoplastics constituent of a publication to either of the claims 1 or 2, and is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the mold goods obtained from the thermoplastics constituent and it containing pitch-based-carbon-fiber MIRUDO. Furthermore, it is related with mold goods, such as a fuel cell separator obtained from the thermoplastics constituent and it which were excellent in the conductivity and the moldability containing pitch-based-carbon-fiber MIRUDO in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a carbon-dioxide-gas eccrisis problem is coped with in recent years, the method of supplying energy by the method which does not depend the energy acquired from petroleum resources on petroleum resources is examined. A fuel cell is in one of them, and development is briskly performed aiming at spread to the power supply for fuel cell vehicles, or a power supply for home use.

[0003] Each cell of a fuel cell is formed from the separator which supplies a gas passageway and a cooling water way while it contacts one pair of electrodes and the electrode which sandwich the electrolyte which manages a reaction, and an electrolyte and performs current collection from an electrode.

[0004] Among these, since it has a current collection function from an electrode, advanced conductivity is required for a separator. Moreover, in order to form fuel gas passage and a circulating-water-flow way in both sides, gas barrier property, intensity, a corrosion resistance, etc. are required. Furthermore, it is necessary to form a gas passageway and a circulating-water-flow way, and the outstanding moldability is required.

[0005] After pressurizing the expanded-graphite particle and making a reserve sheet form as a conventional method, How to pressurize and produce with the metal mold of the last configuration where the gas passageway and the circulating-water-flow way were attached (JP,10-125337,A), A fluororesin or a graphite fluoride particle in a noble-metals matrix on a metal separator front face An eutectoid, How to form the distributed noble-metals compound plating coat (JP,2000-36309,A), How to blend a lot of graphites with thermosetting resin like phenol resin, and fabricate by press forming (JP,10-334927,A), The method (JP,2000-67882,A) of filling up precisely with conductive resin material the opening section of the metallic material which has the detailed opening section etc. is devised.

[0006] Moreover, although it is not the design which sets a fuel cell separator as the object of a use, the constituent for connectors (JP,2000-178443,A) which used the fibrous filler and the granular filler together to the liquid crystal polymer, a polyolefine, a polyamide, and a wear-resistant composite material (***** No. 509747 [ten to] official report) that comes to blend a MIRUDO carbon fiber with a polyether ether ketone are devised.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, a gas passageway fine by the method indicated by aforementioned JP,10-125337,A and a circulating-water-flow way -- metal mold -- since the top where it is difficult to form in a configuration faithfully runs short of water repellence and intensity, there is a trouble that the application of a high molecular compound, sinking in, etc. are needed

[0008] Moreover, since the metal is used as main material by the method indicated by

aforementioned JP,2000-36309,A, since a bird clapper and the coat of the material which uses noble metals as the base again are made to form, cost turns high up, a process becomes complicated, and a weight is not greatly realistic. furthermore, a gas passageway fine in press forming of the thermosetting resin which blended a lot of graphites by the method indicated by aforementioned JP,10-334927,A and a circulating-water-flow way -- metal mold -- the trouble that a cycle time is long and inferior to productivity is in the top where it is difficult to form in a configuration faithfully. By the method indicated by aforementioned JP,2000-67882,A, there was a trouble that an output declines according to generating of rust or elution of ion since the metallic material is used, or endurance fell.

[0009] The constituent indicated by aforementioned JP,2000-178443,A is excellent in a dimensional accuracy, and it is a constituent for connectors with few warps, and although the carbon milled fiber is indicated as an example of a fibrous filler in the text, there is no publication of an example using the carbon milled fiber. Only the example about the constituent which blended a glass milled fiber and talc with the liquid crystal polymer is indicated, and even if it uses the constituent which blended this glass milled fiber and talc, mold goods, such as a thermoplastics constituent excellent in conductivity and the moldability and a fuel cell separator, cannot be obtained.

[0010] Moreover, although the possibility of use of the milled fiber which plated metals, such as a metal fiber, nickel, and copper, as a fibrous filler is indicated, generating of the metal ion of a ultralow volume cannot use such a fibrous filler like a fuel cell separator for a use in which loss of power is caused, either.

[0011] Moreover, only when a pitch system milled fiber is used for this official report also in a carbon milled fiber, it is not indicated about the point that mold goods, such as a thermoplastics constituent excellent in conductivity and the moldability and a fuel cell separator, are obtained.

[0012] The constituent indicated by the aforementioned ***** No. 509747 [ten to] official report is a constituent which comes to blend a MIRUDO carbon fiber with polypropylene, a polyamide, and a polyether ether ketone, and is a constituent suitable for the box for semiconductor wafer transportation excellent in electrostatic tightness and abrasion resistance, or other associated equipment. The purpose aims at giving abrasion resistance while it reduces a surface-electrical-resistance value to the grade which electrostatic tightness may discover, and it cannot obtain mold goods, such as a thermoplastics constituent excellent in advanced conductivity, a mechanical property, a moldability, and gas barrier property, and a fuel cell separator, from the constituent of the aforementioned ***** No. 509747 [ten to] official report.

[0013] Thus, by the conventional material and method, the material or the method for it being efficient and manufacturing cheaply the separator excellent in conductivity, gas barrier property, intensity, and the corrosion resistance were not found out.

[0014] Then, in this invention, are suitable for such a use and let it be a technical problem to offer material and mold goods excellent in gas barrier property, intensity, the corrosion resistance, and the moldability.

[0015]
[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, by blending pitch-based-carbon-fiber MIRUDO with specific thermoplastics, this invention persons found out that advanced conductivity could be given, without spoiling the moldability of thermoplastics, and reached this invention.

[0016] Namely, this invention is a thermoplastics constituent containing 5 - 80 % of the weight of 1. pitch-based-carbon-fiber MIRUDO. Thermoplastics A polyacetal, non-liquid crystal polyester, a polyphenylene oxide, A polycarbonate, a polyphenylene sulfide, liquid crystal polyester, The thermoplastics constituent which is more than a kind chosen from the group which consists of a polysulfone, polyether sulphone, and polyether imide, 2. The thermoplastics constituent of one aforementioned publication which is that in which a thermoplastics constituent contains 0.0001 - 25 % of the weight of carbon nanotubes further, 3. The separator for fuel cells which fabricates the thermoplastics constituent of a publication to the mold goods which fabricate the thermoplastics constituent of a publication to either of the above 1 or 2, and are obtained, or 4. above 1 or 2, and is obtained is offered.

[0017]

[Embodiments of the Invention] this invention is explained in detail below.

[0018] After pitch-based-carbon-fiber MIRUDO used by this invention performs spinning, non-deliquesce, and carbonization by using a pitch as a raw material, it is MIRUDO-ized, and is further graphitized and manufactured at an elevated temperature. Although there will be especially no limitation if the pitch used as a start raw material can carry out spinning of a petroleum system pitch, a coal system pitch, the synthetic system pitch, etc., it is desirable from a conductive viewpoint of mold goods that the pitch called the mesophase pitch which has an optical anisotropy especially is obtained.

[0019] Although a PAN system and a pitch system usually exist in a carbon fiber, in this invention, it is important to use the thing of a pitch system as carbon fiber MIRUDO at the point which gives advanced conductivity.

[0020] Although especially the method of carrying out spinning of the raw material pitch is not limited but various methods, such as melt spinning, a melt blow, centrifugal spinning, and vortex spinning, can be used, the viewpoint of the quality of fiber to the productivity at the time of spinning and the melt blowing method acquired are desirable. the spinning at the time of a melt blow -- although there is especially no limit about the path of a hole, it is usually 0.15mm - 0.3mm preferably 0.1mm - 0.5mm Although there is especially no limit also about spinning speed, it is usually by 2,000m/still more preferably by 1,500m/preferably above by 500m/from a viewpoint of productivity.

[0021] Although spinning temperature changes according to the kind of raw material pitch, it is more than the raw material softening point of pitch, and is below the temperature to which a raw material pitch does not deteriorate. Usually, 300 degrees C - 400 degrees C are 300 degrees C - 380 degrees C preferably.

[0022] The method of processing in oxidizing quality solution, such as a method, a nitric acid, a chromic acid, etc. which especially a limit does not have in the non-deliquesce method after spinning, for example, are heat-treated in oxidizing gas atmosphere, such as carbon dioxide gas and oxygen, the method of processing according to light, a gamma ray, etc. further, etc. are employable. The method of heat-treating in air from a viewpoint of productive efficiency is desirable. Although the condition changes with kinds of raw material, the method of heat-treating, while carrying out a temperature up to near 350 degree C above by 5-degree-C/preferably is usually adopted above by 3 degrees-C/of average programming rates.

[0023] Under inert gas atmosphere, although carbonization processing is carried out at 250 degrees C - 2,000 degrees C, 400 degrees C - 1,500 degrees C of fiber by which non-deliquesce was carried out are 500 degrees C - 1,000 degrees C still more preferably preferably from a viewpoint of making subsequent MIRUDO-ization easy.

[0024] As a method of MIRUDO-izing non-deliquescent fiber, although a jet mill, a disc mill, a cross-flow mill, a high-speed tumbling mill, etc. can be used, it is desirable to cut fiber in pieces in the right-angled direction to a fiber axis by carrying out high-speed rotation of the rotor which attached the blade, for example. The fiber length of the MIRUDO-ized fiber is controllable by adjusting the opening of the filter attached around the rotor rotational frequency, the blade angle, and the rotor etc. Although there is also a method by the Henschel mixer, the ball mill, the **** machine, etc., since the welding pressure to the right-angled direction with a fiber axis works to MIRUDO-ization in this top for a long time and longitudinal-crack generating to the direction of a fiber axis increases, it is not desirable.

[0025] There is especially no limit about the pitch diameter and aspect ratio of a MIRUDO ghost. although what is necessary is just to choose from balance with the mechanical characteristic of the constituent obtained, conductivity, and the fluidity at the time of fabrication suitably -- a pitch diameter -- usually -- 1-50 micrometers -- desirable -- 2-50 micrometers -- further -- desirable -- 3-40 micrometers -- it is -- an aspect ratio -- usually -- 1-50 -- desirable -- 1-40 -- it is 1-30 still more preferably

[0026] Under inert atmospheres, such as a non-oxidizing atmosphere, for example, nitrogen, and an argon, 2,400 degrees C or more, the graphitization of a MIRUDO ghost is preferably heat-treated at the temperature of 2,600 degrees C or more, and is performed. You may heat-treat under existence of oxygen before this graphitization process (oxidation treatment). in this case -- as processing

conditions -- controlled-atmosphere [oxygen content 2vol% - of], and 40vol% -- it is 250 degrees C - 700 degrees C preferably the temperature of 200 degrees C - 900 degrees C 5vol(s)% - 30vol% [0027] The distance between graphite layers of the obtained graphitization object (d002) usually Thus, 0.3380nm or less, Preferably the size (Lc) of the microcrystal of 0.3365nm or less and C shaft orientations usually 35nm or more, desirable -- the size (La) of the microcrystal of 45nm or more and a shaft orientations -- usually -- 50nm or more -- desirable -- the ratio (I101) of 60nm or more, a diffraction (101) peak, and a diffraction (100) peak -- / (I100) is usually 1.2 or more preferably 1.0 or more

[0028] The weight of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO blended with the resin constituent of this invention is 5 - 80 % of the weight to the whole resin constituent. Advanced conductivity cannot be given if too few. Moreover, if many [too], a fluidity will fall and melting fabrication will become difficult. It is 20 - 65 % of the weight especially preferably 15 to 70% of the weight more preferably ten to 70% of the weight from the fluidity at the time of fabrication, the specific gravity of the mold goods obtained and intensity, and a conductive viewpoint.

[0029] It is possible to blend a carbon nanotube further in this invention. As this carbon nanotube, the monolayer structures which the carbon hex-steel side closed in the shape of a cylinder, or such cylinder structures are the things of material which have the multilayer structure arranged in the shape of a nest. It may consist of only multilayer structure, even if it consists of only monolayer structures, and it does not matter even if monolayer structure and multilayer structure are intermingled. Moreover, the carbon material which has the structure of a carbon nanotube partially can also be used. Moreover, it may be called by name called a graphite fibril nanotube besides a name called a carbon nanotube.

[0030] A carbon nanotube generates arc discharge for example, between carbon electrodes, and can be manufactured using heating, the method of making it sublimate, and a transition-metals system catalyst by the method of carbonizing a hydrocarbon by the gaseous phase under reducing atmosphere etc. by irradiating a laser beam at the method and silicon carbide which are grown up into the cathode surface of an electrode pattern. Anything of a gestalt can be used although the size and the gestalt of a carbon nanotube which are acquired by the difference in the manufacture method change.

[0031] As for the weight of the carbon nanotube blended with the resin constituent of this invention, it is desirable that it is 0 - 25 % of the weight from a moldability and the fluid point at the time of fabrication to the whole resin constituent. It is 1 - 8 % of the weight especially preferably 0.5 to 15% of the weight still more preferably 0.01 to 20% of the weight more preferably [it is desirable that a conductive viewpoint to the fluidity at the time of fabrication, the specific gravity of the mold goods obtained and intensity, and a content are 0.0001 - 25 % of the weight especially, and].

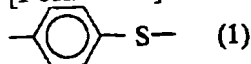
[0032] A kind chosen from the group which the thermoplastics used by this invention becomes from a polyacetal, non-liquid crystal polyester, a polyphenylene oxide, a polycarbonate, a polyphenylene sulfide, liquid crystal polyester, a polysulfone, polyether sulphone, and polyether imide is used preferably. Especially a field to a fluid polyphenylene sulfide and fluid liquid crystal polyester are desirable also in these.

[0033] the polyphenylene-sulfide resin used by this invention is a polymer which has the repeat unit expressed with a general formula (1), and the content is more than 70 mol % from a heat-resistant field -- desirable -- more -- desirable -- more than 80 mol % -- it is more than 90 mol % especially preferably When the content of a repeat unit (1) is less than [70 mol %], the inclination for thermal resistance and rigidity to fall is seen.

[0034] As repeat units other than a general formula (1), the structural unit expressed with general formula (2) - (8) is used.

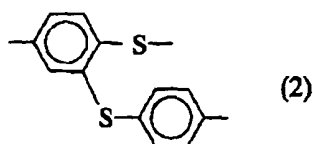
[0035]

[Formula 1]



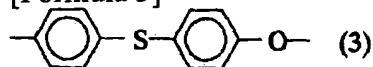
[0036]

[Formula 2]



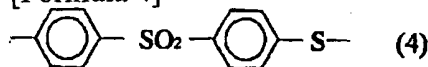
[0037]

[Formula 3]



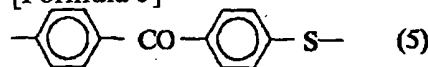
[0038]

[Formula 4]



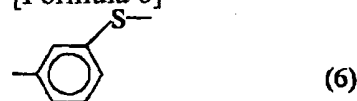
[0039]

[Formula 5]



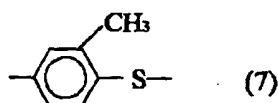
[0040]

[Formula 6]



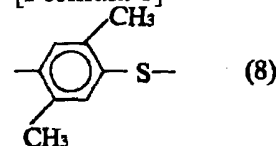
[0041]

[Formula 7]



[0042]

[Formula 8]



[0043] That whose melt flow rate (it omits Following MFR) when measuring by the temperature of 316 degrees C and 20g of loads, using a length of 31.75mm and the orifice of 2.10mm of diameters as a polyphenylene-sulfide resin used by this invention is 50 - 200 g/min is desirable. furthermore -- desirable -- 50-150g/-- 70-150g/10min is especially desirable 10 min

[0044] Moreover, after making it carbonize at 450-500 degrees C, as for the ash content of the polyphenylene-sulfide resin used by this invention, it is desirable that it is 0.30 or less % of the weight in the amount of ash content residues at the time of making it ash at 538 degrees C for 6 hours. Furthermore, 0.22 or less % of the weight is especially preferably desirable 0.25 or less % of the weight.

[0045] Such a polyphenylene-sulfide resin can be manufactured using the method indicated by a well-known method, for example, JP,45-3368,B, JP,52-12240,B, and JP,61-7332,A. In this invention, after performing washing by heat treatment under gas atmosphere, such as crosslinked-polymer quantification according the polyphenylene-sulfide resin obtained by the method indicated by the aforementioned official report to heating among air, and nitrogen, or reduced pressure, the organic solvent, hot water, acid solution, alkaline solution, etc., you may use it. since a low molecular weight constituent will be removed if it washes especially by the organic solvent -- the

generation of gas at the time of melting fabrication, and metal mold -- corrosion is reduced As an organic solvent in that case, an N-methyl pyrrolidone, N, and N'-dimethylformamide, An N and N'-dimethylacetamide, 1, 3-dimethyl imidazolidinone, Nitrogen-containing solvents, such as a hexa methyl HOSUHON amide and piperazinone, dimethyl sulfoxide, Sulfone system solvents, such as a dimethyl sulfone and a sulfolane, an acetone, a methyl ethyl ketone, Ketone system solvents, such as a diethyl ketone and an acetophenone, a wood ether, Ethers solvents, such as diethylether, the dipropyl ether, 1, 4-dioxane, and a tetrahydrofuran, Chloroform, methylene dichloride, a carbon tetrachloride, a trichloroethylene, Halogen system solvents, such as a dichloroethylene and chlorobenzene, a methanol, Ethanol, propanol, a butanol, a pentanol, ethylene glycol, Alcohols solvents, such as a propylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, Saturated-hydrocarbon system solvents, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as phenol system solvents, such as a phenol and cresol, benzene, toluene, and a xylene, a pentane, a hexane, a cyclohexane, a heptane, and an octane, etc. are mentioned.

[0046] Moreover, about acid solution and alkaline solution, if there is no operation which disassembles a polyphenylene-sulfide resin, there will be especially no limit and an acetic acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, phosphoric acid, an organic carboxylic acid, an organic sulfonic acid, various hydroxylation alkaline-water solutions, etc. will be used.

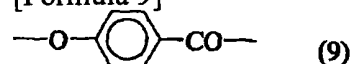
[0047] Moreover, you may process with the compound which has functional groups, such as an acid anhydride, an epoxy group, and an isocyanate machine.

[0048] The liquid crystal polyester used by this invention consists of a structural unit chosen from an aromatic oxy-carbonyl unit, an aromatic dioxy unit, an aliphatic dioxy unit, and an aromatic dicarbonyl unit. As an example of an aromatic oxy-carbonyl unit, para hydroxybenzoic acid, As an example of the structural unit generated from a 6-hydroxy-2-naphthoic acid, and an aromatic dioxy unit, 4 and 4'-dihydroxydiphenyl, A hydroquinone, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl - 4 4'-dihydroxy biphenyl, t-butyl hydroquinone, a phenyl hydroquinone, 2, 6-dihydroxy naphthalene, 2, 7-dihydroxy naphthalene, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, The structural unit generated from a 4 and 4'-dihydroxy diphenyl ether, The structural unit generated from ethylene glycol and a propylene glycol as an example of an aliphatic dioxy unit, As an example of an aromatic dicarbonyl unit, a terephthalic acid, an isophthalic acid, The structural unit generated from a 2, 6-naphthalene dicarboxylic-acid, 4, and 4'-diphenyl dicarboxylic acid, 1, 2-screw (2-chloro phenoxy) ethane -4, and a - dicarboxylic-acid, and 4 '4, 4'-diphenyl-ether dicarboxylic acid is mentioned.

[0049] Desirable liquid crystal polyester is liquid crystal polyester which consists of a structural unit (9), (10), and (11).

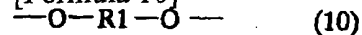
[0050]

[Formula 9]



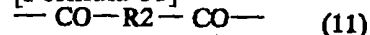
[0051]

[Formula 10]



[0052]

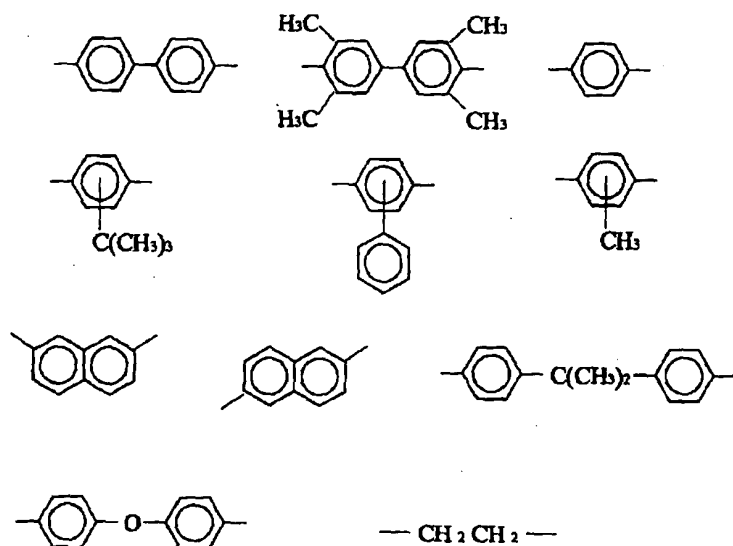
[Formula 11]



[0053] However, the inside R1 of a formula expresses one or more sorts chosen from the following chemical structure.

[0054]

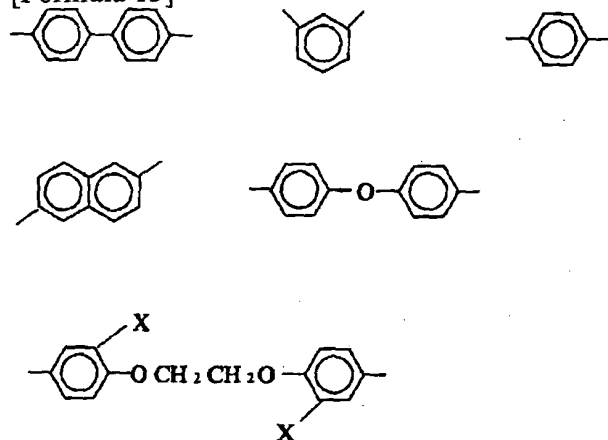
[Formula 12]



[0055] Moreover, the inside R2 of a formula expresses one or more sorts chosen from the following chemical structure. However, X expresses a hydrogen atom or a halogen atom.

[0056]

[Formula 13]



[0057] About (10), that whose R1 is 4 and 4'-biphenylene, 1, 4-phenylene, and dimethylene is desirable among the above-mentioned structural units, and that whose R2 is 1, 4-phenylene, 2, and 6-naphthalene is desirable about (11).

[0058] The liquid crystal polyester preferably used by this invention is a copolymer which consists of a structural unit (9), (10), and (11) like the above. The following composition is desirable although the copolymerization composition can be chosen arbitrarily.

[0059] The above-mentioned structural unit (9) and 30 - 95-mol% of the sum total of (10) are desirable to the sum total of a structural unit (9), (10), and (11), and are more desirable. [40 - 90 mol% of] Moreover, 70 - five-mol% of a structural unit (11) is desirable to the sum total of a structural unit (9), (10), and (11), and is more desirable. [60 - ten-mol% of] moreover -- a structural unit -- (-- nine --) -- a structural unit -- (-- ten --) -- receiving -- mol -- a ratio -- [-- (-- nine --) --] -- / -- [-- (-- ten --) --] -- 75 -- / -- 25 - 95 -- / -- five -- it is -- things -- desirable -- more -- desirable -- 78 / 22 - 93/7 -- it is . Moreover, as for a structural unit (11), it is desirable that they are mols [target / real / a structural unit (10),]. Although mols [target / real] are mols / structural unit / which constitutes the polymer principal chain except an end], they mean that it is not not necessarily a ** mol as a structural unit which constitutes an end here.

[0060] In addition to the component which constitutes above-mentioned structural-unit (9) - (11), the liquid crystal polyester preferably used by this invention Aromatic dicarboxylic acids, such as a -diphenyl dicarboxylic-acid, and 3 and 3'2, 2'-diphenyl dicarboxylic acid, Aliphatic dicarboxylic acids, such as an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and a dodecane dione acid, Alicyclic

dicarboxylic acids, such as a hexahydro terephthalic acid, a chlorohydroquinone, 3, - dihydroxydiphenyl, and 4 '4, 4'-dihydroxy diphenylsulfone, Diphenols, such as a - dihydroxydiphenyl sulfide, and 4 and 4 '4, 4'-dihydroxy benzophenone, 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, Aliphatic series or alicyclic diols, such as 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol, Aromatic hydroxycarboxylic acid, such as an m-hydroxybenzoic-acid, 2, and 6-hydroxy naphthoic acid, etc. can be made to copolymerize in the range which does not spoil mesomorphism.

[0061] the logarithm of liquid crystal polyester resin -- although there is especially no limit in viscosity, among a pentafluoro phenol, it is desirable that 0.1 g/dL concentration and the value measured at 60 degrees C are 0.5 - 15 dL/g, and it is desirable that it is especially 1 - 10 dL/g

[0062] Moreover, although there is especially no limit in the melt viscosity of liquid crystal polyester, it is desirable that the temperature of +10 degrees C of a fluid field to melting points and the value of shear rate 1,000sec-1 are 0.5 - 200 Pa-sec, and it is more desirable that it is 0.5 - 100 Pa-sec. In addition, after observing the endothermic peak temperature (Tm1) observed when it measures on 20-degree-C temperature up conditions for /from a room temperature in differential scanning calorimetry with the melting point (Tm) said here, The thing of the endothermic peak temperature (Tm2) observed when a temperature up is again carried out on 20-degree-C temperature up conditions for /after holding for 5 minutes at the temperature of 1+20 degree C of Tm(s), and cooling to a room temperature on 20-degree-C temperature fall conditions for /is pointed out.

[0063] There is no limit especially in the manufacture method of liquid crystal polyester, and it can manufacture according to the polycondensation method of well-known polyester. For example, it can manufacture by the following methods.

(1) How to carry out heating fusion of the polyester and para hydroxybenzoic acid which were obtained from the component except oxy-carbonyl unit formation nature components, such as para hydroxybenzoic acid, under a dryness nitrogen air current, make generate copolymerized polyester fragmentation by the acidolysis reaction, and make it decompress and thicken subsequently.

(2) How to carry out a ***** condensation polymerization reaction from aromatic dicarboxylic acids, such as a diacyl ghost of aromatic dihydroxy compounds, such as p-acetoxy benzoic-acid and 4, and 4'-diacetoxy diphenyl and diacetoxy benzene, 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid, a terephthalic acid, and an isophthalic acid.

(3) How to carry out a ***** polycondensation reaction, after making an acetic anhydride react to aromatic dicarboxylic acids, such as aromatic dihydroxy compounds, such as para-hydroxybenzoic-acid and 4, and 4'-dihydroxydiphenyl and a hydroquinone, 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid, a terephthalic acid, and an isophthalic acid, and acylating a phenolic hydroxyl group.

(4) How to manufacture liquid crystal polyester by the ** phenol polycondensation reaction from the diphenyl ester of aromatic dicarboxylic acids, such as diphenols, such as phenyl ester [of para hydroxybenzoic acid] and 4, and 4'-dihydroxydiphenyl, and a hydroquinone, 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid, a terephthalic acid, and an isophthalic acid.

(5) How to add diphenols, such as 4 and 4'-dihydroxydiphenyl and a hydroquinone, and to manufacture liquid crystal polyester by the ** phenol polycondensation reaction after making the diphenyl carbonate of the specified quantity react to aromatic dicarboxylic acids, such as para hydroxybenzoic acid and 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, a terephthalic acid, and an isophthalic acid, and considering as diphenyl ester, respectively.

(6) How to manufacture liquid crystal polyester by the above (2) or the method of (3) under existence of the screw (beta-hydroxyethyl) ester of an aromatic dicarboxylic acid, such as polyester, its oligomer, or screw (beta-hydroxyethyl) terephthalate, such as a polyethylene terephthalate.

[0064] Although the polycondensation reaction of liquid crystal polyester advances also with a non-catalyst, metallic compounds, such as the 1st tin of an acetic acid, tetrabutyl titanate, potassium acetate, sodium acetate, an antimony trioxide, and metal magnesium, can be used.

[0065] In the resin constituent used by this invention, it is a book. A glass fiber, a potassium-titanate whisker, a zinc-oxide whisker, a boric-acid aluminum whisker, An aramid fiber, an alumina fiber, a silicon carbide fiber, a ceramic fiber, asbestos fiber, Fibrous fillers, such as stone KOU fiber and a metal fiber, a WARASUTE night, a zeolite, A sericite, a kaolin, a mica, clay, a pyrophyllite, a bentonite, Silicate, such as asbestos, talc, and an alumina silicate, an alumina, Metallic compounds,

such as oxidization silicon, a magnesium oxide, a zirconium oxide, titanium oxide, and an iron oxide, Carbonates, such as a calcium carbonate, a magnesium carbonate, and a dolomite, a calcium sulfate, Sulfates, such as a barium sulfate, a magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, Un-fibrous fillers, such as hydroxides, such as an aluminum hydroxide, a glass bead, glass flakes, a ceramic bead, boron nitride, a silicon carbide, and a silica, may be mentioned, these may be hollow, and it is also possible to use together two or more kinds of these bulking agents further. Moreover, you may use fibrous / [these] un-fibrous filler by coupling agents, such as an isocyanate system compound, an organic silane system compound, an organic titanate compound, an organic borane system compound, and an epoxy compound, carrying out preliminary processing in order to obtain the more excellent mechanical strength.

[0066] Furthermore, to the resin constituent of this invention, additives, such as coloring agents, such as antioxidants, such as coloring inhibitors, such as crystalline-nucleus agents, such as talc, a kaolin, an organic phosphorous compound, and a polyether ether ketone, and hypophosphite, a hindered phenol, and hindered amine, a thermostabilizer, lubricant, an ultraviolet-rays inhibitor, a color, and a pigment, and an antistatic agent, can be added.

[0067] There is especially no limit in the manufacture method of the resin constituent of this invention. After carrying out the dryblend of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO, a carbon nanotube, thermoplastics, and the other components collectively, you may carry out melting kneading of the pellet which could carry out melting kneading by the extruder, the kneader, the Banbury mixer, etc., and carried out melting extrusion of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO to thermoplastics beforehand, a carbon nanotube, and the other components.

[0068] Although there is especially no limit in the manufacture method of the mold goods of this invention and injection molding, injection compression molding, press forming, etc. can be used, the viewpoint of productive efficiency to injection molding is desirable. You may carry out injection molding, once it may carry out injection molding as it is, and carries out melting extrusion of all the components and pelletizes them, after carrying out the dryblend of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO, a carbon nanotube, thermoplastics, and the other components collectively. Or the dryblend of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO / thermoplastics pellet, and the pellet that carried out melting kneading of thermoplastics, a carbon nanotube, and the other components beforehand may be carried out, and it may carry out injection molding as it is, and after once carrying out melting extrusion of both the pellets and pelletizing them, you may carry out injection molding.

[0069]

[Example] Although an example is shown below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to the publication of these examples.

[0070] In the following examples, the test piece for evaluation of polyphenylene-sulfide system material was created by carrying out injection molding by the setups of injection-pressure:restoration minimum pressure +10 kg/cm² (G) cylinder-temperature:320 degree C, die-temperature:140 degree C, and injection-speed:75% with the Toshiba Machine information separator 80 type injection molding machine.

[0071] The test piece for evaluation of liquid crystal polyester system material was created by carrying out injection molding by the setups of injection-pressure:restoration minimum pressure +10 kg/cm² (G) cylinder-temperature:345 degree C, die-temperature:120 degree C, and injection-speed:75% with the Toshiba Machine information separator 80 type injection molding machine.

[0072] The test piece for evaluation of nylon system material was created by carrying out injection molding by the setups of injection-pressure:restoration minimum pressure +10 kg/cm² (G) cylinder-temperature:350 degree C, die-temperature:150 degree C, and injection-speed:75% with the Toshiba Machine information separator 80 type injection molding machine.

[0073] In the following examples, evaluation of a mechanical characteristic, gas permeability, and volume resistivity was performed by the following method.

[0074] Tractive characteristics: ASTM It measured according to D638.

[0075] Bending property: ASTM It measured according to D790.

[0076] Izod impactive strength: ASTM It measured according to D256.

[0077] Gas permeability: Use the test piece of 1mm thickness about hydrogen gas, and it is JIS. According to the A method (differential pressure method) indicated by K7126, it measured by 23

degrees C and the absolute dry condition. Moreover, the test piece of 25-micrometer thickness is used about a steam, and it is JIS. According to Z0208, it measured by 40 degrees C and 90%RH.

[0078] Volume resistivity: ASTM It measured according to D257.

[0079] [Example 1 of reference] The temperature up was carried out gradually, having taught 8kg (it omitting Following NMP.) of N-methyl-2-pyrrolidones at 4.67kg (25 mols of specific hydrosulfides) of specific-hydrosulfide solution, and 2kg (25 mols of sodium hydroxides) row of 50% sodium hydroxides, and stirring to the autoclave with a manufacture agitator of a polyphenylene-sulfide resin, and distillate water 4.1L containing 3.8kg of water was removed. 1 was added to remains mixture, NMP2kg was added to the 4-dichlorobenzene 3.75kg (25.5 mols) row, and it heated at 230 degrees C for 1 hour. With warm water, the resultant was supplied after 5 times washing and in 90 degrees C and acetic-acid solution 25L of pH 4, and was stirred for 1 hour. The polyphenylene-sulfide resin was filtered, and after washing by 90-degree C ion exchange water until pH of filtrate was set to 7, the vacuum drying was carried out at 80 degrees C for 24 hours. After carbonizing the melt flow rate (MFR) when measuring by the temperature of 316 degrees C, and 20g of loads using a length of 31.75mm, and the orifice of 2.10mm of diameters at 87 g/min and 450-500 degrees C, the amount of ash content residues at the time of making it ash at 538 degrees C for 6 hours was 0.19 % of the weight.

[0080] [Example 2 of reference] The manufacture para-hydroxybenzoic-acid 995 weight section [of liquid crystal polyester resin], 4, and 4'-dihydroxydiphenyl 126 weight section, the terephthalic-acid 112 weight section, and intrinsic viscosity taught the polyethylene-terephthalate 216 weight section of 0.61 dL/g, and the acetic-anhydride 969 weight section to the reaction container equipped with stirring wings and the distillate pipe, and the polycondensation was performed. It consisted of 12.5 mol % of 7.5 mol % and ethyleneoxy units of 80 mol % and aromatic dioxy units of aromatic oxy-carbonyl units, and the melt viscosity when measuring by shear rate 1,000sec⁻¹ obtained the pellet of 13 Pa-sec using melting point (Tm)314 degree C, 324 degrees C, and the 0.5mm phix10mm orifice.

[0081] On 7mm of diameters of [the example 3 of reference], and the stick made from graphite with a length of 48mm, along with the medial axis, 3mm of diameters and the hole with a depth of 29mm were made from the nose of cam, the mixed-powder end of rhodium:platinum:graphite=5:5:2 was put in this hole, and the anode plate for carbon nanotube manufacture was created. On the other hand, 14mm of diameters and the cathode with a length of 31mm which consist of graphite of purity 99.998% were created. These electrodes were installed into the vacuum chamber, the interior of a chamber was replaced by gaseous helium of 99.9% of purity, and DC arc electric discharge was performed. The interval of an anode plate and cathode was always controlled to 1-2mm, and it discharged by pressure 600torr and current 70A. The carbon nanotube generated on cathode was taken out. The carbon nanotube which consists of a graphite layer of a monolayer with the bore of 5nm, an outer diameter [of 10nm], and a length of 1-10 micrometers and a double layer was obtained.

[0082] It is pitch-based-carbon-fiber MIRUDO (PETOKA "mel BURON" MIRUDO.) to the polyphenylene-sulfide resin and liquid crystal polyester resin which were manufactured in the example 1 of [examples 1-8] reference, and the example 2 of reference. Melting kneading was carried out by the ratio which shows the carbon nanotube manufactured in the aspect ratio 3.7 and the example 3 of reference in Table 1, and the pellet of a resin constituent was manufactured. Various test pieces were produced with injection molding using this pellet. The evaluation result of various properties is shown in Table 1.

[0083]

[Table 1]

表 1

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ピッチ系炭素繊維ミルド (wt%)	70	60	60	60	30	70	60	30
カーボンナノチューブ (wt%)	0	1	3	5	10	0	1	10
熱可塑性樹脂 *1 (種類)	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	LCP	LCP	LCP
引張強度 (wt%)	30	39	37	35	60	30	39	60
引張破断伸び (MPa)	75	80	78	76	71	65	70	66
引張破断伸び (%)	1.5	1.5	1.4	1.3	1.6	1.3	1.5	1.3
曲げ強度 (MPa)	120	125	121	118	118	101	105	111
曲げ弾性率 (GPa)	12.4	10.6	10.3	10.1	9.5	14.3	12.1	11.3
アイソット衝撃値 (V/ツチ) (J/m)	35	38	35	33	40	36	40	42
水素ガス透過性 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	14	17	17	16	28	16	12	16
水蒸気透過性 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	0.15	0.18	0.16	0.15	0.29	0.16	0.13	0.17
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.04	0.05	0.04	0.03	0.06	0.02	0.01	0.02

*1 PPS : ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP : 液晶ポリエスデル樹脂

[0084] The constituent of this invention excels examples 1-8 in a mechanical property, gas barrier property, and conductivity, and it turns out that it is the material in which injection molding is possible.

[0085] An example 1 shows that excel in a mechanical property, gas barrier property, and conductivity by independent combination of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO, and the material in which injection molding is possible is obtained.

[0086] If the loadings of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO are fixed to 50% of the weight and a carbon nanotube is used together from examples 2-4, although a mechanical property will fall a little, it turns out that conductivity improves.

[0087] An example 5 shows that excel in a mechanical property, gas barrier property, and conductivity, and the material in which injection molding is possible is obtained, even if it changes the loadings of pitch-based-carbon-fiber MIRUDO and a carbon nanotube a lot.

[0088] Examples 6-8 show that excel in a mechanical property, gas barrier property, and conductivity, and the material in which injection molding is possible is obtained, even if it changes a matrix resin into liquid crystal polyester from a polyphenylene-sulfide resin.

[0089] The resin constituent was manufactured like the example 1 except carrying out the rate of a compounding ratio of [examples 1-2 of comparison] each component, as shown in Table 2. The rate of a compounding ratio and a characterization result are shown in Table 2.

[0090]

[Table 2]

比較例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ピッチ系炭素繊維ミルド (wt%)	—	—	黒鉛 76.8	70	GFミルド 50	GFミルド 50
カーボンナノチューブ (wt%)	3	3	硬化剤 4	—	タフ 20	タフ 20
熱可塑性樹脂 *1 (種類)	PPS	LCP	エポキシ樹脂	半芳香族ポリアン樹脂	PPS	LCP
(wt%)	97	97	19.2	30	30	30
引張強度 (MPa)	85	111	50	64	53	85
引張破断伸び (%)	13.2	5.7	1.3	1.1	1.0	1.0
曲げ強度 (MPa)	142	125	111	94	88	96
曲げ弾性率 (GPa)	3.7	9.6	4.1	11.2	10.3	12.1
アイソット衝撃値 (V/77°) (J/m)	45	286	44	28	36	37
水素ガス透過性 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	46	27	53	20	18	20
水蒸気透過性 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	0.48	0.27	0.88	0.92	0.19	0.21
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^5	1×10^6	0.09	0.12	1×10^{18}	1×10^{17}

*1 PPS : ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP : 液晶ポリエステル樹脂

[0091] The examples 1-2 of comparison show that do not blend pitch-based-carbon-fiber MIRUDO and the material which is satisfied [with combination of only a carbon nanotube] of a mechanical property, gas barrier property, conductivity, and all the injection-molding nature is not obtained.

[0092] Continuation injection molding was performed using the metal mold of the configuration shown in drawing 1 using the constituent manufactured in the [example 9] example 3 in resin temperature [of 320 degrees C], 151 degrees-C [of die temperatures], and cooldown-delay 19 seconds. Even if it exceeded 1,000 shots of continuation, the faulty mold goods which are not were stabilized and were obtained. Drawing 1 is the plate which made the passage of hydrogen gas, oxygen gas, or air form in fuel cell separators, and is 3mm in size 66mmx84mm and thickness. And gas-passageway entrance A, the gas-passageway outlet B, and gas-passageway C are prepared in the above-mentioned plate. Moreover, the width of face of a gas passageway is 2.5mm, and the depth is 2mm.

[0093] The particle size of 110 micrometers or more and a graphite powder 160 micrometers or less are mixed by the ratio of the 20:80 weight sections as the end of the [example 3 of comparison] carbon powder to an epoxy resin (the product made from oil-ized shell epoxy "an Epicoat" 807), and, subsequently it is a curing agent (the 4 sections added and mixed degassing of the product IBMI 12 made from oil-ized shell epoxy "an epicure" was carried out.). Subsequently, using this material, press forming was carried out for 45 minutes by the temperature of 150 degrees C, and pressure 10MPa, and various evaluation test pieces were created. Furthermore, physical properties were evaluated after carrying out a cure at 150 degrees C after fabrication for 6 hours. A result is shown in Table 2.

[0094] Although it excels in conductivity as shown in Table 2, it turns out that it is inferior to a mechanical property.

[0095] moreover, the monotonous press of the configuration shown in drawing 1 -- press forming was continuously performed using metal mold in the temperature of 150 degrees C, pressure 10MPa, and press time 45 minutes Breakage etc. occurred at the time of non-filling and mold release, and continuation press forming exceeding ten shots was not completed.

[0096] It is pitch-based-carbon-fiber MIRUDO (PETOKA "mel BURON" MIRUDO.) to the [example 4 of comparison] half aromatic Nylon (the product made from the Amoco performance products "AMODERU" ephemeris-time- 1001). Melting kneading was carried out at a rate which shows an aspect ratio 3.7 in Table 2, and the pellet of a resin constituent was manufactured. Various test pieces were produced with injection molding using this pellet. The evaluation result of various properties is shown in Table 2. As Table 2 shows, it turns out that they are inferior to steam barrier property although conductivity and a mechanical property show a good value. Moreover, although continuation injection molding was tried using the metal mold of the configuration shown in drawing 1 using this constituent, it was inferior to the fluidity and the separator which carried out full restoration was not obtained.

[0097] Melting kneading was carried out at a rate which shows glass fiber MIRUDO (Asahi glass fiber company "Grass Ron" MF06JB 1-20, 10 micrometers of pitch diameters, 30-100 micrometers of average length), and talc (1.5 micrometers of pitch diameters) in Table 2 at the polyphenylene-sulfide resin and liquid crystal polyester resin which were manufactured in the example 1 of the [examples 5 and 6 of comparison] reference, and the example 2 of reference, and the pellet of a resin constituent was manufactured. Various test pieces were produced with injection molding using this pellet. The evaluation result of various properties is shown in Table 2. As Table 2 shows, it turns out that they are inferior to conductivity although a mechanical property and gas barrier property show a good value.

[0098]

[Effect of the Invention] By using this invention, the resin constituent and mold goods which are excellent in the moldability which was not obtained and have advanced conductivity can be obtained by the conventional method. Moreover, the fuel cell separator superior to the resin constituent of this invention can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Since a carbon-dioxide-gas discharge problem is coped with in recent years, the method of supplying energy by the method which does not depend the energy acquired from petroleum resources on petroleum resources is examined. A fuel cell is in one of them, and development is briskly performed aiming at spread to the power supply for fuel cell vehicles, or a power supply for home use.

[0003] Each cell of a fuel cell is formed from the separator which supplies a gas passageway and a cooling water way while it contacts one pair of electrodes and the electrode which sandwich the electrolyte which manages a reaction, and an electrolyte and performs current collection from an electrode.

[0004] Among these, since it has a current collection function from an electrode, advanced conductivity is required for a separator. Moreover, in order to form fuel gas passage and a circulating-water-flow way in both sides, gas barrier property, intensity, a corrosion resistance, etc. are required. Furthermore, it is necessary to form a gas passageway and a circulating-water-flow way, and the outstanding moldability is required.

[0005] It is the method (JP,10-125337,A) of pressurizing and producing with the metal mold of the last configuration where the gas passageway and the circulating-water-flow way were attached, after pressurizing an expanded-graphite particle and making a reserve sheet form as a conventional method. A lot of graphites are blended with the way (JP,2000-36309,A) a fluoro-resin or a graphite fluoride particle forms an eutectoid and the distributed noble-metals compound plating coat in a metal separator front face into a noble-metals matrix, and thermosetting resin like phenol resin, and the method (JP,10-334927,A) of fabricating by press forming, the method (JP,2000-67882,A) of filling up precisely with conductive resin material the opening section of the metallic material which has the detailed opening section, etc. are devised.

[0006] Moreover, although it is not the design which sets a fuel cell separator as the object of a use, the constituent for connectors (JP,2000-178443,A) which used the fibrous filler and the granular filler together to the liquid crystal polymer, a polyolefine, a polyamide, and a wear-resistant composite material (***** No. 509747 [ten to] official report) that comes to blend a MIRUDO carbon fiber with a polyether ether ketone are devised.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the monotonous planar structure view used in the example 9 and the example 4 of comparison.

[Description of Notations]

A: Gas-passageway entrance

B: Gas-passageway outlet

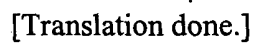
C: Gas passageway

[Translation done.]

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- ## DRAWINGS

图 1



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105329

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08J 5/00

C08K 7/00

H01M 8/02

(21)Application number : 2000-301074

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : OKITA SHIGERU
SUZUKI ATSUSHI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition which has excellent electroconductivity, gas barrier property, strength, corrosion resistance, and moldability and is suitable for fuel cell separators.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition containing milled pitch- based carbon fibers in an amount of 5 to 80 wt.%, wherein the thermoplastic resin comprises one or more resins selected from polyacetal, amorphous polyesters, polyphenylene oxide, polycarbonate, polyphenylene sulfide, liquid crystal polyesters, polysulfones, polyether sulfones, and polyether imides.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office